

151

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 47/19

C 07 C 45/00

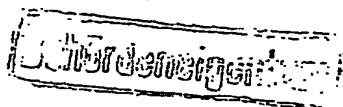
19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 28 13 201 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 13 201

21

Aktenzeichen:

P 28 13 201.6

22

Anmeldetag:

25. 3. 78

43

Offenlegungstag:

4. 10. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

52

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Immel, Otto, Dr.; Schwarz, Hans-Helmut, Dr.; Quast, Hein, Dr.;  
4150 Krefeld

DE 28 13 201 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 Aldehyde der Formel



in der

R einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest bedeutet,

- 10 mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1:5 bis 1:30 bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C in Gegenwart von Hydroxiden und/oder Carbonaten der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder tert. Aminen umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Formel (I) Propionaldehyd
- 15 und Butyraldehyd einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Aldehyd der Formel (I) 0,01 bis 0,5 Mol Hydroxide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder tert.
- 20 Amine zusetzt.

Le A 18 719

909840/0205

ORIGINAL INSPECTED

2613201

- 17 -

2.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Aldehyds der Formel (I) mit Formaldehyd bei einem pH-Wert der Reaktionslösung im Bereich von 8 bis 13 durchführt.

Le A 18 719

909840/0205

BAYER AKTIENGESellschaft  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Bg/bc

23. Mai 1978

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen durch Umsetzung von Formaldehyd mit Aldehyden in Gegenwart von Basen.

5 Aus der DE-OS 25 07 461 ist bekannt, 2,2-Dimethylolalkane durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart spezieller tertiärer verzweigter Alkylamine herzustellen. Da bei der Kondensation spezielle tertiäre verzweigte Alkylamine, die nur schwer zugänglich sind, zugesetzt werden müssen, gestaltet sich das Verfahren  
10 gemäß der DE-OS 25 07 461 weniger wirtschaftlich.

Es wurde nun gefunden, daß man in einfacher Weise und mit guter Ausbeute 2,2-Dimethylolalkanale

Le A 18 719

909840/0205

durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen erhält, wenn man Aldehyde der Formel



in der

- 5 R einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest bedeutet,

mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1:5 bis 1:30 bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C in Gegenwart von Hydroxiden und/oder Carbonaten der Alkali- und/oder  
10 Erdalkalimetalle und/oder tert.-Aminen umgesetzt.

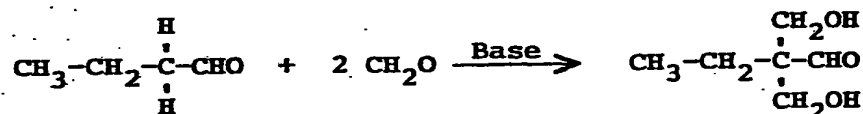
Überraschenderweise erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, das durch die Anwendung eines hohen Überschusses an Formaldehyd gekennzeichnet ist, die an sich für die Aldolkondensation üblichen und bekannten Basen einzusetzen, während sich nach dem Verfahren der DE-OS 25 07 461 befriedigende Ausbeuten an Dimethylolalkanal nur erzielen  
15 ließen, wenn als Base tertiäre aliphatische verzweigte Alkylamine verwendet wurden.

Als aliphatische Reste R kommen gegebenenfalls substituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit bis zu 12, insbesondere 1 bis 6, Kohlenstoffatomen in  
20 Frage. Als Substituenten dieser Reste kommen unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, insbesondere Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in Frage. Beispielsweise seien als Aldehyde

der Formel (I) genannt:

- 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Iso-  
butyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-butanal sowie ent-  
sprechende -n-pentanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 4-  
5 Äthyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Butyl-, 4-Isobu-  
tyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pentanale, -n-hexanale,  
-n-heptanale; 5-Äthyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-  
Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexa-  
nale, -n-heptanale; 3-Methyl-hexanal, 3-Methyl-heptanal;  
10 4-Methyl-pentanal, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal,  
5-Methylheptanal; 3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diäthyl-  
pentyl-, 4,4-Diäthylpentyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-  
Dimethyl-n-pentyl-, 5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethyl-  
heptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-  
15 Dimethylheptyl-, 4,4-Dimethylheptyl-, 3,3-Diäthylhexyl-,  
4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-,  
3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Diäthylhexyl-,  
3-Methyl-4-äthylpentyl-, 3-Methyl-4-äthylhexyl-, 3,3,4-  
Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethylpentyl-, 3,3,4-Trimethyl-  
20 hexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-, 3,3,4,4-Tetramethylpentyl-  
aldehyd; bevorzugt sind Propanal, n-Butanal, n-Pentanal,  
3-Methylbutanal, n-Hexanal, 3-Methylpentanal, n-Heptanal,  
4-Methylhexanal, n-Octanal.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren sei am Beispiel des Bu-  
tyraldehyds durch nachstehendes Reaktionsschema verdeut-  
licht.



Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Aldehyd der Formel (I) mit Formaldehyd in einem Molverhältnis von etwa 1:5 bis 1:30, bevorzugt im Molverhältnis von 1:8 bis 1:20, besonders bevorzugt im Molverhältnis von 1:10 bis 1:15, in Gegenwart von Hydroxiden und/oder Carbonaten der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder tert.-Aminen bei Temperaturen im Bereich von etwa 5 bis 100°C umgesetzt werden.

Formaldehyd wird im allgemeinen als wäßrige Lösung, bevorzugt mit einem Gehalt von 20 bis 30 Gew.-% Formaldehyd, zweckmäßigerweise in handelsüblicher Konzentration, eingesetzt.

Als Hydroxide und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen seien z.B. genannt Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Als tertiäre Amine kommen heterocyclische, aliphatische und cycloaliphatische Amine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt bis zu 15 Kohlenstoffatomen, in Betracht, wobei aliphatische tertiäre Amine bevorzugt eingesetzt werden. Beispielsweise seien folgende tertiäre Amine genannt:

Trimethylamin, Tri-n-propylamin, Triäthylamin, Tri-n-butylamin.

5 Ebenso unsymmetrische Trialkylamine wie Methyldipropylamin oder Dimethyl-butylamin; Diamine wie N,N-Tetramethyl-äthylendiamin; N,N-Dimethylcyclohexylamin; Bis-(2-hydroxy-äthyl)-cyclohexylamin; N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-  
10 piperidin, N-Methyl-morpholin; durch weitere funktionelle Gruppen substituierte Amine wie N,N-Dimethylaminoäthanol, Bis-(2-hydroxy-äthyl)-cyclohexylamin. Weiterhin kommen auch araliphatische Amine wie Tribenzylamin, N,N-Dimethylbenzylamin sowie Polyamine mit tertiären Aminogruppen  
15 in Frage wie Triäthylendiamin, Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-methylamin; auch Tetraalkylammoniumhydroxide können als Basen eingesetzt werden, z.B. Tetraäthylammoniumhydroxid.

15 Im allgemeinen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren die Hydroxide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder tert. Amine in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Mol, bevorzugt 0,05 bis 0,1 Mol, je Mol Aldehyd der Formel (I) verwendet; der pH-Wert der Reaktionslösung sollte 8 bis 13, vorzugsweise 9,5 bis 12,5 betragen.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, dem Gemisch des Aldehyds der Formel (I) und dem wäßrigen Formaldehyd inerte, organische Lösungsmittel zuzusetzen, um eine bessere Löslichkeit des Aldehyds der Formel (I) in der wäßrigen Formaldehydlösung oder eine homogene Lösung zu erreichen.

25 Als inerte organische Lösungsmittel kommen die dafür bekannten Lösungsmittel in Frage, bevorzugt niedere



aliphatische Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol und Isopropanol, sowie aliphatische und alicyclische Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan.

5 Die Menge des Lösungsmittels, die zweckmäßigerweise verwendet wird, richtet sich nach der Art des Aldehyds der Formel (I) und kann gegebenenfalls durch einige Vorversuche leicht bestimmt werden.

10 Die Reaktionstemperaturen beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen im allgemeinen im Bereich von etwa 5 bis 100°C, bevorzugt bei 10 bis 60°C, besonders bevorzugt bei 15 bis 35°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise kann man z.B. 15 Aldehyde der Formel (I), die Formaldehydlösung und die Hydroxide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder tert.Amine im gewählten Verhältnis und gegebenenfalls das organische Lösungsmittel unter Rühren bei der gewählten Temperatur zusammengeben und das Reaktionsgemisch eine entsprechende Zeit bei der Reaktionstemperatur halten.

20 Im allgemeinen werden Reaktionszeiten zwischen 0,2 und 24 Stunden, insbesondere 1 bis 10 Stunden, benötigt. Dabei kann die im Einzelfall erforderliche Reaktionszeit in üblicher Weise durch Verfolgen des Reaktionsverlaufs mit analytischen Methoden oder durch einige 25 wenige Vorversuche leicht bestimmt werden.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei

Normaldruck durchgeführt; es ist jedoch auch möglich, bei vermindertem oder erhöhtem Druck zu arbeiten.

- Das als Reaktionsprodukt erhaltene 2,2-Dimethylolalkanal kann anschließend in üblicher Weise zum Trimethylolalkan
- 5 reduziert werden, wobei es jedoch vorteilhaft sein kann, das gegebenenfalls zugesetzte Amin und den im Überschuss eingesetzten Formaldehyd sowie den gegebenenfalls nicht umgesetzten Aldehyd vorher abzutrennen, indem man z.B. das Reaktionsgemisch im Druck-
- 10 bereich von 0,5 bis 8 bar, bevorzugt 2 bis 4 bar, bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 170°C, bevorzugt bei 120°C bis 140°C, destilliert. Das Amin, der Formaldehyd und der nicht umgesetzte Aldehyd können wieder in die Reaktion eingesetzt werden.
- 15 Die Reduktion des erhaltenen 2,2-Dimethylolalkanals zum Trimethylolalkan erfolgt in an sich bekannter Weise. Dabei kann die wäßrige, formaldehydfreie Lösung des 2,2-Dimethylolalkanals direkt der Reduktion unterworfen werden. Die Reduktion kann sowohl mit katalytisch aktivier-
- 20 tem als auch mit naszierendem Wasserstoff erfolgen. Ferner kann das 2,2-Dimethylolalkanal auch mit Alkylaminboran und/oder Borhydriden der Alkali- oder Erdalkalimetalle reduziert werden.
- 25 Bevorzugt wird das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene 2,2-Dimethylolalkanal in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei erhöhtem Wasserstoffdruck hydriert.

Der Wasserstoffdruck kann dabei 1 bis 500 bar, vorzugsweise 50 bis 400 bar, insbesondere 100 bis 300 bar, betragen.

- 5 Im allgemeinen wird im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C, vorzugsweise von etwa 50 bis 170°C, insbesondere bei 100 bis 130°C, hydriert.

- 10 Als Hydrierkatalysatoren kommen solche in Frage, die als katalytisch wirksamen Bestandteil ein Element der achten Gruppe und/oder der ersten Nebengruppe des Periodensystems enthalten, d.h. eines der Elemente Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und/oder Kupfer.

Bevorzugt seien genannt Platin, Ruthenium, Kobalt, Nickel und Kupfer.

- 15 Diese Katalysatoren können in Form von Skelett-, Träger- oder Mischkatalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt werden Mischkatalysatoren auf Basis Nickel und Kobalt verwendet, insbesondere solche, die als weitere Bestandteile Chrom, Aluminium, Magnesium, Barium, Zink, Mangan, Thorium und/oder Kupfer enthalten, beispielsweise  
20 Nickelchromit-Katalysatoren der Zusammensetzung Nickel-Chrom-Aluminium-Kupfer, Nickel-Chrom-Zink-Barium, Nickel-Chrom-Magnesium-Thorium-Barium-Kupfer oder Kobaltkatalysatoren der Zusammensetzung Kobalt-Magnesium-Kupfer,  
25 Kobalt-Magnesium-Kupfer.

Die Hydrierung kann sowohl diskontinuierlich als auch

kontinuierlich in üblicher Weise durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft kann die Hydrierung kontinuierlich durchgeführt werden.

5 Die Aufarbeitung nach beendeter Hydrierung erfolgt in üblicher Weise. Gegebenenfalls wird zuerst der Hydrierkatalysator abgetrennt, z.B. durch Abfiltrieren. Die Abtrennung des als Reaktionsprodukt erhaltenen Dimethylolalkans kann ebenfalls in üblicher Weise erfolgen, z.B. durch Destillation unter vermindertem Druck.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die 2,2-Dimethylolalkane bei Verwendung von einfachen und leicht zugänglichen Kondensationsmitteln in hohen Ausbeuten und ohne Anfall von Nebenprodukten, wie Formiate, erhalten werden. Dadurch gestaltet sich das Verfahren  
15 besonders wirtschaftlich und umweltfreundlich als Vorstufe zur industriellen Herstellung von Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan.

Die Trimethylolalkane, z.B. Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, die aus 2,2-Dimethylolalkanal hergestellt  
20 werden können, sind Zwischenprodukte von technischer Bedeutung für die Herstellung von Weichmachern, Lackrohstoffen, Polyestern und Polyurethanen. 2,2-Dimethylolalkane werden auch benötigt für die Herstellung von Dimethylolcarbonsäuren, für Farbstoffe und Schädlings-  
25 bekämpfungsmittel (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3, Seite 295 bis 298).

Das erfindungsgemäße Verfahren sei anhand der folgenden Beispiele erläutert ohne es jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

. 12.

Beispiel 1

300 kg wäßrige Formaldehydlösung (etwa 30 Gew.-% Formaldehyd, 3000 Mol) und 23,8 kg n-Butanal (330,6 Mol) wurden in einen 500 l Rührkessel gegeben. Unter Rühren wurden  
5 im Laufe von 2 Stunden 2,5 kg (25 Mol) Triäthylamin zugesetzt. Die Temperatur wurde auf 20 bis 22°C gehalten. Nach 4 Stunden wurde das Reaktionsgemisch analysiert. Es enthielt 11,8 Gew.-% Dimethylolbutyraldehyd, was einer  
10 Ausbeute von 88 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 2

50 kg einer wäßrigen Formaldehydlösung (etwa 30 Gew.-% Formaldehyd) und 3,6 kg (50 Mol) n-Butanal werden in einen Rührkessel gegeben und mit 250 g (3,4 Mol)  $\text{Ca(OH)}_2$  ver-  
15 setzt. Der Reaktionskessel wurde gekühlt. Die Temperatur stieg in 28 Minuten von 22 bis 34°C an. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 1 Stunde war die Reaktion beendet. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab umgerechnet eine Ausbeute von 88 % der Theorie an Dimethylolbu-  
20 tanal, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 3

Zu 4000 g (40 Mol) einer 30%igen wäßrigen Formaldehydlösung wurden 60 g (0,81 Mol)  $\text{Ca(OH)}_2$  gegeben. Das Gemisch wurde gerührt und auf 16°C abgekühlt. Danach wurden 144 g (2 Mol)  
25 n-Butanal hinzugesetzt. Die Temperatur stieg dabei auf 21°C an. Nach einer Reaktionszeit von etwa 1 Stunde wurde das Reaktionsprodukt analysiert. Es enthielt 5,7% 2,2-Dimethylolbutyraldehyd, was einer Ausbeute 90,7 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Le A 18 719

909840/0205

- 1 -

13.

Beispiel 4

5 Zu einem Gemisch aus 178 g (3 Mol) Propanal und 3000 g  
(30 Mol) einer 30 %igen wäßrigen Formaldehydlösung wur-  
den unter Rühren innerhalb von 20 Minuten 40 g einer 20  
10 gew.-%igen Natronlauge (0,2 Mol) zugetropft. Dabei stieg  
die Temperatur von 21 auf 29°C an. 1 Stunde nach Zugabe  
der Natronlauge wurde das Reaktionsprodukt analysiert. Das  
Produkt enthielt 10,3 % Dimethylolpropanal, was einer  
Ausbeute von 93 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte  
Propanal.

Beispiel 5

15 72 g (1 Mol) Butyraldehyd, 1500 g (15 Mol) einer 30 %igen  
wäßrigen Formaldehydlösung und 12 g (0,14 Mol) N-Methyl-  
pyrrolidin wurden zusammengegeben und 40 Minuten auf  
Siedetemperatur gehalten. Danach wurden 1256 g der Reak-  
tionsflüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wurde  
mit 8 g (0,094 Mol) N-Methylpyrrolidin versetzt und eine  
20 halbe Stunde auf Rückflußtemperatur gehalten. Das so er-  
haltene Produkt wurde teilweise eingedampft und mit dem  
Rückstand der ersten Distillation vereinigt. Das Gemisch  
(714 g) enthielt aufgrund einer Analyse 16,1 % 2,2-Di-  
methylolbutanal, was einer Ausbeute von 87 % entspricht,  
bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 6

14.

72 g (1 Mol) n-Butanal, 1500 g (15 Mol) einer 30 %igen wäßrigen Formaldehydlösung und 20 g (0,115 Mol) Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-methylamin wurden 20 Minuten unter Benutzung eines Rückflußkühlers auf Siedetemperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt enthielt aufgrund einer Analyse 6,9 % Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von 83 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 7

72 g (1 Mol) n-Butanal, 1000 g (10 Mol) einer 30 %igen wäßrigen Formaldehydlösung und 50 g (0,05 Mol) einer wäßrigen  $K_2CO_3$ -Lösung wurden vereinigt und gerührt, wobei die Temperatur auf 41°C anstieg und allmählich wieder auf Raumtemperatur abfiel. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt analysiert: Es enthielt 9,9 % Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von 84 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Vergleichsversuch gemäß Chem.-Ber. 95 (1962), 102:

18 g (0,25 Mol) frisch destilliertes Butyraldehyd wurden zu einem Gemisch aus 25 g Kaliumcarbonat und 55,5 g einer 27,5 %igen wäßrigen Formaldehydlösung (0,5 Mol) gegeben. Das Gemisch wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Öl, das sich über der wäßrigen Schicht abschied, wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther im Vakuum abgesaugt. Anschließend wurde bei 30 bis 35°C Badtemperatur Luft durchgesaugt, bis der Äthergeruch verschwunden war. Es wurden 30 g eines farblosen zähen Öls erhalten, das aufgrund einer Analyse 22,3 Gew.-% Dimethylolbutyraldehyd und 11,3 Gew.-% Trimethylolpropan enthielt. Bezogen auf

den eingesetzten Butyraldehyd errechnet sich eine Ausbeute von 20,2 % Dimethylolbutyraldehyd.

Beispiel 8:

216 g (3 Mol) n-Butanal, 3000 g (30 Mol) einer 30 %igen wäßrigen Formaldehydlösung und 30 g (0,3 Mol) Triäthylamin wurden zusammengegeben und 20 Minuten auf Siedetemperatur gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit andestilliert, wobei 2169 g Destillat abgetrennt wurden. Das Destillat wurde mit 10 g (0,1 Mol) Triäthylamin versetzt und eine halbe Stunde auf Rückflußtemperatur gehalten. Dieses Produkt wurde anschließend mit einer 30 cm Füllkörperkolonne bei Normaldruck destilliert. Der Destillationsrückstand (475 g) wurde mit dem Rückstand der ersten Destillation vereinigt. Das Gemisch (1545 g) enthielt aufgrund einer Analyse 22,8% Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von 89 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 9

4000 g (40 Mol) einer wäßrigen Formaldehydlösung (etwa 30 Gew.% Formaldehyd) 29,3 g (0,4 Mol)  $\text{Ca(OH)}_2$  und 60,3 ml (0,4 Mol) einer wäßrigen Trimethylaminlösung wurden zusammengegeben und 15 Minuten gerührt. Sodann wurden 292 (4 Mol) n-Butanal hinzugesetzt. Dabei stieg die Temperatur kurzzeitig von 25° auf 36°C an und fiel dann wieder auf 26°C ab. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden enthielt das Reaktionsgemisch aufgrund einer Analyse 10,8% 2,2-Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von 89,6% entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.



Beispiel 10

5 Zu 4000g (40 Mol) einer 30%igen wäßrigen Formaldehyd-  
lösung wurden 60 g (0,81 Mol)  $\text{Ca(OH)}_2$  gegeben und 15  
Minuten gerührt, bevor 432 g (6 Mol) n-Butanal hinzu-  
gesetzt wurden. Durch Kühlung des Reaktionsgefäßes  
wurde die Temperatur zwischen 10 und 15°C gehalten. Nach  
einer Reaktionszeit von 3 Stunden enthielt das Reaktions-  
gemisch aufgrund einer Analyse 14,8 % 2,2-Dimethylolbu-  
tyraldehyd, was einer Ausbeute von 84 % entspricht,  
10 bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Beispiel 11

15 Zu einem Gemisch aus 22,4 kg (31,1 Mol) n-Butanal und  
387,6 kg (3876 Mol) einer 30%igen wäßrigen Formaldehyd-  
lösung wurden 1,05 kg (14 Mol)  $\text{Ca(OH)}_2$  einge-  
rührt. Der Reaktionskessel wurde gekühlt und so auf 20-24°C  
gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden ent-  
hielt das Reaktionsgemisch aufgrund einer Analyse  
8,7% 2,2-Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von 87%  
entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

2013201

- 16 -

. 17.

Beispiel 12

Zu 4000 g (40 Mol) einer 30 %igen wäßrigen Formaldehyd-  
lösung wurden 12 g  $\text{Ca(OH)}_2$  und 72 g einer 20 %igen Natron-  
lauge gegeben. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten wurden  
5 288 g (4 Mol) n-Butanal hinzugesetzt. Dabei stieg die  
Temperatur im Reaktionsgefäß von 21 auf 35°C an. Durch  
äußere Kühlung wurde die Reaktionstemperatur auf 32 bis  
35°C gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde  
10 enthielt das Reaktionsgemisch aufgrund einer Analyse  
10,8 % 2,2-Dimethylolbutanal, was einer Ausbeute von  
88 % entspricht, bezogen auf das eingesetzte n-Butanal.

Le A 18 719

909840/0205

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**